

毛细上升公式的推导方法及其在方形毛细管中的应用

赵留鹏 张树永*

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 归纳了文献中导出圆形毛细管液柱上升高度计算公式的方法; 明确指出了采用受力分析导出毛细上升高度公式时, 对伸展力进行简化处理的原理以及其中所隐含的基本假设; 从流体力学角度对液柱上升速率和高度进行了讨论。分3种情况对液柱在方形毛细管中上升的现象进行了系统分析, 得出了一些重要的结论。

关键词: 毛细管; 毛细现象; 附加压力; 方形毛细管
中图分类号: G64; O647.6

Equation Deduction for Capillary Rise and the Application in Square Capillary

ZHAO Liu-Peng ZHANG Shu-Yong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China)

Abstract: The two main reported approaches for deducing the capillary rise equation were summarized. The simplification principle and the assumption for force analysis approach were explained. By taking the hydrodynamics, the flow rate and the height of liquid in capillary were further discussed. For liquid rise in square capillary, three situations were analyzed with some important conclusions reached.

Key Words: Capillary; Capillary phenomenon; Additional pressure; Square capillary

1 前言

液体在毛细管中上升或者下降的现象称为毛细现象。该现象很早就被人类认识并加以利用^[1]。例如, 农民在干旱时锄地以破坏土壤中的毛细管, 减少水分蒸发以利保墒; 运输平板玻璃时, 在两片玻璃间夹入纸片可以避免水汽凝结使玻璃粘在一起; 在鹅毛笔和钢笔的前端开槽、在圆珠笔和签字笔的笔尖形成环形缝隙, 使液体沿毛细管均匀流出; 利用毛细现象点亮油灯和酒精灯, 甚至用于制造松烟墨; 在化验时用毛细管采集血液样本; 在基因测序时用毛细管电泳进行分离; 利用毛细原理测量多孔固体的孔隙度和孔径分布等。当然, 新建房屋的墙壁返潮、石窟艺术因返潮而致剥离损坏等, 则是毛细现象给人们带来的困扰。

虽然毛细现象很早即被人们关注和研究, 但在以往的讨论中, 人们主要从内外压平衡的能量角度, 对液体在圆形毛细管中的上升高度进行讨论, 对毛细上升过程中液体的流动以及方形毛细管中的毛细现象则很少涉及^[2,3]。本文试图从液体流动角度说明毛细上升的相关现象, 对不同方法导出的毛细上升公式进行评述, 分析液体在方形毛细管中的行为, 以增进读者对毛细现象的理解。

*通讯作者, Email: syzhang@sdu.edu.cn

2 毛细上升公式的导出方法

2.1 基于压力平衡导出

液体之所以能够在毛细管中上升, 与液体在亲液毛细管中形成弯曲液面并产生附加压力(Δp)有关。19世纪初, Young 和 Laplace^[1]就导出了 Δp 与液面曲率半径的关系:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

式中, σ 为液体的表面张力, r_1 和 r_2 为弯曲液面在两个方向上的曲率半径。如果液面为球形的一部分, 则 $r_1 = r_2$, 式(1)可简化为:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (2)$$

如图1所示, 当达到平衡时, 处于同一水平液面高度的B和C两点, 其压力应相等, 由此即可导出毛细上升公式为:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta \rho g R} \quad (3)$$

式中 θ 为接触角, R 是圆形毛细管的半径, $\Delta \rho$ 是液体与气体的密度差, g 是重力加速度。该方法是最常见的推导毛细上升公式的方法, 为多数教材所采用, 此处不作详述。

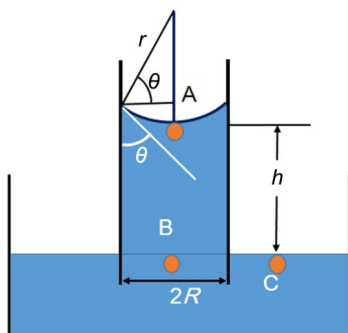


图1 弯曲液面的曲率半径(r)、毛细管半径(R)及润湿角(θ)之间的关系

2.2 基于受力平衡导出

1995年, 何济洲^[4]从受力平衡角度推导了毛细上升公式。他认为, 液体之所以能够在毛细管中上升, 是因为在固、液、气三相交界点受力不平衡。如图2所示, 作用于三相交界点的力有3个, 分别是固/液界面张力($\sigma_{s/l}$)、固/气界面张力($\sigma_{s/g}$)和液/气界面张力($\sigma_{l/g}$)。其中的 f' 与 $\sigma_{l/g} \sin \theta$ 平衡, 被称为附着力, 体现了固体对液体的吸附作用。如果 $\sigma_{s/l} + \sigma_{l/g} \cos \theta < \sigma_{s/g}$, 则交界点会受到一个向上的合力(F), 导致液体沿毛细管壁上升。何济洲将 F 称为液面伸展力, 并认为 $F = \sigma_{l/g} \cos \theta$ 。

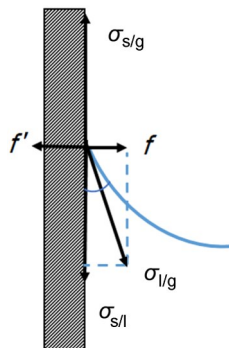


图2 在气相、液相、固相三相交界点的受力情况分析

对于圆形毛细管, 整个气、液、固三相的交界为一边长为 $2\pi R$ 的圆圈, 其中 R 是毛细管的半径, 此时液面总受力为 $2\pi RF$ 。通过合力 F 与液柱上升产生的重力 mg 相平衡可得:

$$2\pi R\sigma_{lg}\cos\theta = \pi R^2 h\Delta\rho g \quad (4)$$

即可导出式(3)。

通过受力平衡也可以导出式(3)的事实表明, $F = \sigma_{lg}\cos\theta$ 的关系的确存在。但遗憾的是, 论文作者并没有给出 $F = \sigma_{lg}\cos\theta$ 存在的理由。而且, 在做受力分析时只考虑 σ_{lg} 而忽略 σ_{sg} 和 σ_{sl} 的做法显然存在问题; 另外, 何济洲所定义的 σ_{lg} 分力的方向也不正确。

如果考虑液体的密度较气体大 1000–3000 倍, 而亲液固体表面很容易吸附一层液体分子使表面原本不均衡的力场(这是导致 σ_{sg} 的根源)被平衡, 故 σ_{sl} 通常会远远小于 σ_{sg} , 因此 $\sigma_{sl} + \sigma_{lg}\cos\theta = \sigma_{sg}$ 可以简化为 $\sigma_{lg}\cos\theta = \sigma_{sg} = F$ 也就不足为奇了。遗憾的是, 何济洲的推导过程中没有涉及弯曲液面, 而众所周知, 如果没有弯曲液面, 即使存在液体与固体的亲和作用, 也不会导致毛细上升现象。

2.3 基于液体流动导出

毛细管中的液面会受到向上的附加压力(Δp)和向下的重力(mg)的共同影响, 并因此形成弯曲液面。对于亲液毛细管, $\Delta p > mg$, 故存在一个向上的合力($F = \Delta p - mg$)。但随着液柱的升高, Δp 保持不变, 而 m 却不断增加, 导致液面所受合力 F 线性下降。因此, 液柱在毛细管中的上升实际上是一个加速度逐渐下降的加速过程, 而导致液柱减速并最后在平衡处停止的, 则是液体流动时产生的粘滞阻力。这种粘滞阻力是由液体的内摩擦力(内聚力)以及液体在毛细管壁上层流所导致的阻力产生的。此时, 液体上升速度(r)与时间(t)的关系符合图3所示关系。

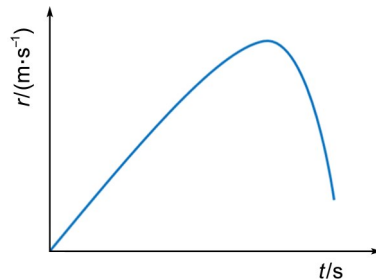


图3 液体在毛细管中上升的流速 r 与时间 t 的关系

液体流动时由于内摩擦力的存在, 会导致一定的压头损失(记为 H_f), 则图1中管内B处的压强(p_B)为:

$$p_B = p_0 - \frac{2\sigma}{r} + (\rho_{液} - \rho_{气})(h - H_f) \quad (5)$$

根据流体静力学方程, 达到平衡时, 管内液面下B点应与处于同一水平面的C点压强(即 p_0)相等:

$$p_0 = p_0 - \frac{2\sigma}{r} + (\rho_{液} - \rho_{气})(h + H_f) \quad (6)$$

将 $\cos\theta = R/r$ 带入上式即可导出液体在毛细管内上升的高度 h 为:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\Delta\rho g R} - H_f \quad (7)$$

由于达到最大上升高度时液体不再流动, 此时 $H_f = 0^{[5]}$, 式(7)可简化为式(3)。

3 方形毛细管的液面形状及毛细上升公式

方形毛细管是一种特殊形状的毛细管(图4), 在毛细电泳方面已有较多应用。目前有关方形毛细管的研究, 主要集中在液体在毛细管中的流动性性质, 而对于方形毛细管中液面的形状及其毛细现象, 则缺乏讨论。

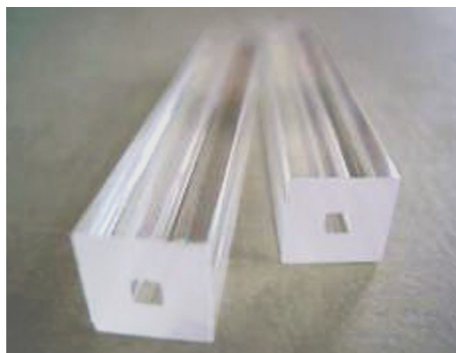


图4 商品化的方形毛细管

图5给出了方形管的3种情况。假设管长为 a ，宽为 b 。如果 $a = b$ 则为正方形管。

图5(A)是方形管边长 a 和 b 都很大的情况。此时，虽然由于固体对液体的亲和性会导致液体沿固体表面爬升，但由于整个液气界面都处于水平状态，故无法产生附加压力，液面不上升。

通过对图5(A)的讨论我们不难发现，在2.2节的讨论中，如果忽略是否形成弯曲液面而只讨论气液固三相交点的受力情况，是不能解释毛细上升现象的。故2.2节的讨论隐含了一个前提假设：毛细管半径足够小，能够形成弯曲液面且弯曲液面为一球形曲面的一部分。

图5(B)是边长 a 很大、无法形成弯曲液面，而 b 较小、可以形成弯曲液面的情况。此时，液面在边长 a 上呈现为水平表面，在 b 边上则形成弯曲液面。这种情况相当于彼此紧贴的两块平板玻璃，也可以理解为一组毛细管并列在一起的情况。此时的液面是一个向下弯曲的弧面，如图5(B)上方所示。如果弧面呈现半圆形，则 $r_1 = b/2$ 而 $r_2 = \infty$ 。采用Young-Laplace方程，可以预测液体在该薄层毛细管中上升的高度应与半径为 b 的圆形毛细管相同。实验也证明了这一点。

采用何济洲提出的方法，可以较容易地解决该情况下液体上升高度的计算问题。当前，处理时也隐含着 b 很小可以形成弯曲液面的假设。

图5(C)是边长 a 和 b 均较小，均可构成弯曲液面的情况。显然， a 和 b 的边长越小，液面弯曲的程度也就越大。此时的液面非球面，而是类似鸡蛋托的形状。这与液体在棱处受两侧固体吸引，上升的高度特别大有关。由于此时液面的形状非常复杂，并不能用2个方向相曲率半径不同的椭球面来描述，故Young-Laplace方程不再适用，无法藉由压力平衡导出毛细上升公式。

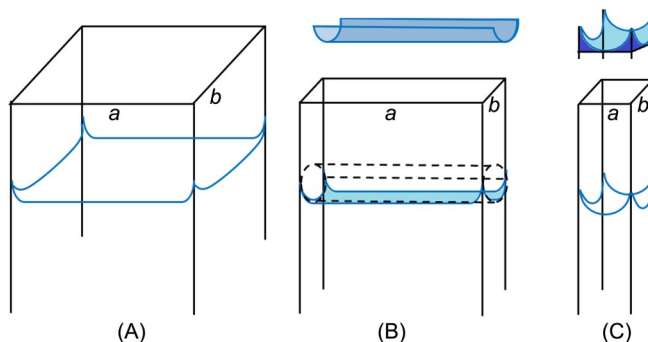


图5 3种方形管的液面情况

采用何济洲提出的方法，在假设任一边上的液面为半圆时，则总边长 $= 4\pi r = 2\pi a$ ，则作用于边长上的伸展力为 $2\pi a \sigma_{lg} \cos\theta$ ，应该与液柱的重力 $a^2 h \Delta \rho g$ 相当，故有：

$$h = \pi \frac{2\sigma_{lg} \cos \theta}{\Delta \rho g a}$$

(8)

式(8)表明，液体在正方形毛细管中上升的高度比圆形毛细管、薄层毛细管要大 π 倍。而何济洲将伸展力的作用线长度定义为边长 a ，则可得到与式(3)相同的结果。式(3)和式(8)究竟哪一个正确，只能由实验来确定。

4 方形毛细管毛细上升高度的实验研究

我们采用最常见的3种液体水、丙酮和乙醇进行测试。3种液体的基本物理性质以及采用式(3)预测的在内径0.5 mm的毛细管中上升的高度列于表1中。计算时先假设完全润湿， $\theta = 0$ 。

表1 3种液体的表面张力(σ)、密度(ρ)及根据式(3)预测的毛细上升高度(h)

液体	$\sigma/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	h/cm
水	0.0728	0.998	5.95
丙酮	0.0237	0.788	2.45
乙醇	0.0223	0.789	2.31

我们购置了长度为15 cm、内径为0.5 mm的圆形毛细管和内边长为0.5 mm的方形毛细管进行测试。为了保证毛细管内壁清洁，我们采用以下3种方法进行了清洗处理：

- (1) 依次用水、乙醇清洗，然后干燥备用；
- (2) 用铬酸洗液清洗，然后冲洗干净，干燥备用；
- (3) 先用铬酸洗液清洗，然后在马弗炉中300 ℃下煅烧4 h，再冷却至室温备用。

具体的测量结果见表2。

表2 内径0.5 mm的圆形毛细管的毛细上升测量结果

液体	实验1		实验2		实验3	
	h/cm	平均值	h/cm	平均值	h/cm	平均值
水	3.65	3.62	3.70	3.63	3.77	3.73
	3.62		3.63		3.70	
	3.60		3.57		3.73	
丙酮	2.03	2.10	2.07	2.07	2.05	2.02
	2.15		2.10		2.03	
	2.13		2.05		1.97	
乙醇	1.93	2.00	2.10	2.07	2.07	2.06
	2.03		2.07		2.05	
	2.05		2.05		2.05	

实验结果显示，3种液体在毛细管中的上升高度均低于理论预测值。而且经过不同清洗处理后，毛细上升高度没有明显变化(变化率均未超过4%)，说明毛细管的内壁比较洁净。我们将毛细上升的实际高度低于理论预期的现象归咎于润湿角的不同。根据表2数据的平均值，可以得出水、丙酮、乙醇在该毛细管中的润湿角，结果见表3。显然，乙醇在该毛细管表面的润湿效果最好。

由于方形毛细管中的液面形状十分复杂，无法精确计算。故我们采用3种方法进行近似处理：(a) 采用球面近似，并将边长作为球面的直径，由此预测毛细上升高度为 h_1 ；(b) 采用球面近似，以方形毛细管的对角线作为直径，由此预测毛细上升的高度为 h_2 ；(c) 采用式(8)预测毛细上升高度 h_3 。所

表3 3种液体润湿角(θ)及预测毛细上升高度

液体	$\theta/(\circ)$	h_1/cm	h_2/cm	h_3/cm
水	52.0	3.66	2.59	5.75
丙酮	32.8	2.06	1.46	3.24
乙醇	28.0	2.04	1.44	3.20

得预测高度列于表3中。计算时代入表3所列的润湿角。

3种液体在内边长为0.5 mm的方形毛细管中的上升高度实测值列于表4中。

表4显示,经不同洗涤处理后,3种液体在方形毛细管中的上升高度没有显著变化(偏差小于8%),取平均值分别为5.50 cm, 1.97 cm和1.97 cm。与表3所列的理论预测值相比可知,水在方形毛细管中上升高度与按照式(8)预期的结果(h_3)比较一致,而远高于采用式(3)预测的高度(h_1 和 h_2)。这表明采用球面近似处理水在方形毛细管中的上升高度存在很大误差。但对丙酮和乙醇而言,其实际上升高度与假设球面和边长等于球面直径时通过式(3)计算的结果接近。

表4 内边长0.5 mm的方形毛细管的毛细上升测量结果

液体	实验1		实验2		实验3	
	h/cm	平均值	h/cm	平均值	h/cm	平均值
水	5.45	5.44	5.53	5.53	5.55	5.52
	5.53		5.57		5.47	
	5.35		5.50		5.55	
丙酮	1.95	1.93	2.10	2.02	2.03	2.05
	1.95		2.03		2.10	
	1.90		2.03		2.03	
乙醇	1.90	1.91	2.03	2.05	1.95	1.96
	1.93		2.10		1.95	
	1.90		2.03		1.97	

上述结果表明,水和丙酮、乙醇在方形毛细管中的表现存在较大差异。我们认为,这可能是由于水的表面张力大,使水沿方形毛细管的4个棱上升得特别明显,导致液面严重偏离球面;而对于丙酮和乙醇两种表面张力较小的液体,液体沿4个棱上升不明显,液面比较接近球面。

参 考 文 献

- [1] 印永嘉,奚正楷,张树永. 物理化学简明教程. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 290.
- [2] 沈繁宜, 冯菊芬, 刘文吉. 北京林业大学学报, **1997**, 19 (4), 34.
- [3] 严子浚. 大学物理, **1996**, 15 (10), 31.
- [4] 何济洲. 南昌大学学报(工科版), **1995**, 17 (2), 80.
- [5] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 321.